Experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen des Wasserdampfs.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

RUDOLF COHEN.

STRASSBURG
Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz
(Heitz & Mündel).
1887.

Eine experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen des überhitzten Wasserdampfs liegt bisher nicht vor; was den gesättigten Wasserdampf betrifft, so sind in neuester Zeit darüber Versuche von Herrn Neyreneuf[1] veröffentlicht worden, von denen später die Rede sein wird. Die Bestimmung dieser Grösse gerade im überhitzten Dampf ist von besonderem Interesse wegen des folgenden Umstandes. Regnault[2] giebt für die specifische Wärme bei constantem Druck des überhitzten Wasserdampfs für Temperaturen zwischen 120° und 230° C. vier experimentell gefundene Werthe an, von denen der kleinste 0,4688, der grösste 0,4811 ist; und zwar ist dieses die einzige vorliegende Bestimmung dieser Grösse, wenn wir von der, namentlich für Wasserdampf, sicher höchst ungenauen Messung von de Laroche und Bérard absehen. Nun hat Clausius für ein vollkommenes Gas die

[1] Ann. de chim. et phys. Déc. 1886.

[2] Mém. de l'acad. des sciences, tome XXVI, S. 178.

bekannte Gleichung abgeleitet, welche in der üblichen Bezeichnungsweise[1]

$$C_p = C_v + \frac{R}{E}$$

lautet; sie lässt sich sofort in die Form

$$\frac{C_p}{C_v} = k = \frac{1}{1 - \frac{R}{EC_p}}$$

bringen, die unmittelbar erlaubt aus C_p das Verhältniss $\frac{C_p}{C_v} = k$ zu berechnen. Setzen wir für E die von Joule bestimmte Zahl 423,55, für R nach Clausius 47,05 für Wasserdampf, so erhalten wir für k die folgenden Werthe:

für $C_p = 0{,}4688$ $\quad k = 1{,}31$

$C_p = 0{,}4811$ $\quad k = 1{,}30$

Beides sind Werthe von k, die mit den sonstigen Werthen dieses Verhältnisses, wie sie durch mannigfache Beobachtungen für andere 3atomige Gase gefunden sind, in keinem direkten Widerspruch stehen.

Zu einem ganz anderen Werthe von k gelangen wir, wenn wir statt mit dem Regnault'schen C_p zu rechnen, in die vorstehende Gleichung für C_p einen Werth einführen, der zuerst von Rankine[2]

[1] Clausius, Mechan. Wärmetheorie, 2. Aufl. S. 57.

[2] Transact. of the R. Society of Edinburgh. Vol. XX. 1853. S. 175.

und dann durch Kirchhoff[1], unabhängig von ihm und auf Grund anderer theoretischer Betrachtungen gefunden worden ist. Beide benutzen die Regnault'sche Formel für die Abhängigkeit der latenten Verdampfungswärme λ von der Temperatur t und geben übereinstimmend für C_p den Werth

$$\frac{d\lambda}{dt} = 0{,}305$$

an. Setzen wir in obiger Gleichung $C_p = 0{,}305$, so ergiebt sich für k die Zahl 1,57, die gänzlich aus den für 3atomige Gase bisher bestimmten Zahlen herausfallen würde.

Es schien daher angezeigt zu versuchen auf eine andere Weise als durch eine Wiederholung der Regnault'schen Bestimmung eine Entscheidung zwischen den beiden angeführten Werthen von k herbeizuführen. Nun ist das Verhältniss der specifischen Wärmen (k) eines Gases mit der Schallgeschwindigkeit (u) in demselben durch die einfache Beziehung verknüpft

$$(1) \quad u^2 = g\,k \left(\frac{dp}{d\rho}\right)_{t = \text{const.}}$$

wo p den Druck des Gases in kgr.,

ρ die Dichte = dem reciproken Werthe des specifischen Volumens (v),

g die Beschleunigung der Schwere bedeuten. Gelingt es also die Schallgeschwindigkeit u im Wasserdampf mit genügender Genauigkeit zu messen,

[1] Gesammelte Abhandlungen 1882. S. 462.

so hängt die Ermittlung von k nur noch von dem Differentialquotienten $\frac{dp}{d\rho}$ ab, dessen experimentelle Bestimmung erhebliche Schwierigkeiten bieten würde. Nimmt man dagegen das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz zu Hülfe, so geht die Gleichung (1) über in

$$u^2 = g\,k\,\tau\,\frac{R_L}{d}$$

wenn d die Normaldichte des Dampfes bei 0° und 760 mm Druck und R_L die Constante des M. G. L. Gesetzes für trockene Luft bedeutet; und es handelt sich nur noch um die Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Schallgeschwindigkeit gemessen wird, und der Dichte. Es ist aber bekannt, dass alle Dämpfe mehr oder weniger von diesem Gesetze abweichen und zwar bei Drucken, gleich oder grösser als dem einer Atmosphäre, um so mehr, je näher sie der Sättigung sind; sie befolgen es dagegen um so angenäherter, je stärker sie überhitzt sind. Das Verhalten des Wasserdampfs ist experimentell genauer nur in der Nähe der Sättigung untersucht, so dass die Zustandsgleichungen, die an Stelle des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes aufgestellt worden sind, mit der Erfahrung nur für nahezu gesättigten Dampf haben verglichen werden können. Wenn es daher auch von vornherein zweifelhaft erscheinen kann, ob solche Interpolationsformeln das Verhalten überhitzter Dämpfe mit derselben Genauigkeit darstellen, so bieten sie doch auf alle Fälle eine bessere Annäherung als das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz, das sie unter allen Umständen als speciellen Fall in

sich schliessen müssen. Es kommen für den Wasserdampf im Wesentlichen zwei solche Gleichungen in Betracht, die einerseits von Clausius, andererseits von Zeuner mit zu Hülfenahme durchaus verschiedener Voraussetzungen hergeleitet worden sind. Beide, namentlich aber die Zeuner'sche, zeigen eine ausgezeichnete Uebereinstimmung mit der Erfahrung in den Fällen, wo sie mit experimentellen Ergebnissen haben verglichen werden können, so dass, ganz unabhängig von der Zulässigkeit der Voraussetzungen, die bei ihrer Herleitung gemacht sind, ihre Anwendung als Interpolationsformeln in der Nähe dieser Gebiete sicher berechtigt ist.

Wir wollen sie nach einander in die Gleichung (1) einführen und beginnen mit der Clausius'schen; dieselbe lautet[1]:

$$\frac{p}{R\tau} = \frac{1}{\upsilon - \alpha} - \frac{-n}{A\tau - B} \cdot \frac{1}{(\upsilon + \beta)^2}$$

worin

$$R = 47{,}05 \quad \alpha = 0{,}000754 \quad \beta = 0{,}001315$$
$$A = 45{,}17 \quad n = 1{,}24 \quad B = 0{,}00737$$

zu setzen sind, wenn υ in Cubikmetern, p in Kilogrammen ausgedrückt werden. Berechnen wir hieraus

$$\left(\frac{dp}{d\rho}\right)_\tau = \text{const.}$$

und führen es in die Gleichung (1) ein, so gelangen wir zu der Gleichung

[1] Wied. Ann. Bd. XIV. S. 703. 1881.

$$(2)\quad u^2 = g\,k\,R\,\tau\left(\frac{\upsilon}{\upsilon - 2\alpha} - 2.\ \frac{A\,\tau^{-n} - B}{\upsilon + 3\beta}\right)$$

wenn wir höhere Potenzen von α und β vernachlässigen.

Ebenso führt die Zeuner'sche Beziehung[1]

$$p\,\upsilon = B\,\tau - C\sqrt[4]{p}$$

wo

$$B = 50{,}933 \text{ und } C = 192{,}5$$

zu setzen ist, wenn p und υ in denselben Einheiten wie oben gemessen sind, zu der Gleichung

$$(3)\quad u^2 = g\,k\,\frac{p\,\upsilon^2}{\upsilon + \frac{C}{4}\,p^{-3/4}}$$

Ein Unterschied zwischen der Clausius'schen und der Zeuner'schen Zustandsgleichung zeigt sich in der Weise, wie sie sich für grössere Ueberhitzungen dem M. G. L. Gesetze nähern. In der Gleichung von Clausius enthält das zweite Glied auf der rechten Seite υ^2 im Nenner; das erste Glied unterscheidet sich kaum von $\frac{1}{\upsilon}$, da α sehr klein ist; vernachlässigt man das zweite Glied gegen das erste auf der rechten Seite, so erhält man direkt das M. G. L. Gesetz, da auch die Constante R = 47,05 der Grösse nach der Constanten des M. G. L Gesetzes entspricht. Anders verhält es sich mit der Gleichung von Zeuner. Da hier die Constante B grösser ist

[1] Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. Bd. XI. S. 49.

als die Constante des M. G. L. Gesetzes, so kann die Gleichung nie identisch werden mit dem M. G. L. Gesetz, selbst wenn das zweite Glied vernachlässigt werden kann, wie es bei sehr hohen Temperaturen und sehr niederen Drucken erlaubt sein würde.

In letzter Instanz kommt es allein auf die genaue Bestimmung der Schallgeschwindigkeit an. Dazu habe ich mich der Kundt'schen Methode bedient, die auf einer Vergleichung der gesuchten Schallgeschwindigkeit mit der Schallgeschwindigkeit in Luft beruht. Verglichen werden direkt die Wellenlängen, welche ein und derselbe Ton in beiden Gasen erzeugt. Für atmosphärische Luft unter Atmosphärendruck ist die Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes zweifellos erlaubt, also

$$(4) \quad u^2 = g\,k\,\tau\,R_L$$

zu setzen, wenn R_L dieselbe Bedeutung wie oben hat. Ist die Luft nicht vollständig trocken, wie es bei Zimmerluft im Allgemeinen der Fall zu sein pflegt, so lautet in diesem Falle die Gleichung

$$u^2 = g\,k\,\tau\,\frac{R_L}{d}$$

wenn d die Normaldichte dieser Luft, d. h. dieses Gemisches von trockener atmosphärischer Luft von der Dichte 1 und Wasserdampf bedeutet. Die Zahl d wird im Allgemeinen nur wenig von 1 verschieden sein.

Bedeuten l' und l die Wellenlängen in beiden Gasen,

T die Schwingungsdauer des angewandten Tons, und ersetzen wir in den Gleichungen (1) bis (4) u durch $\frac{1}{T}$, respektive durch $\frac{l'}{T}$, wobei die accentuirten Buchstaben sich auf den Wasserdampf beziehen mögen, so ergeben sich zur Berechnung von k′ die Gleichungen

$$(a)\quad k' = k \left(\frac{l'}{l}\right)^2 \frac{\tau}{\tau'} \frac{d'}{d}$$

bei Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes,

$$(b)\quad k' = k \left(\frac{l'}{l}\right)^2 \frac{\tau}{\tau'} \frac{d'}{d} \frac{1}{\frac{v'}{v' - 2\alpha} - 2 \frac{A\tau' - B}{v' + 3\beta}}$$

bei Anwendung der Clausius'schen, und endlich

$$(c)\quad k' = k \left(\frac{l'}{l}\right)^2 \frac{\tau}{d} R_L \frac{v' + \frac{C p'}{4}}{p' v'^2}^{-3/4}$$

bei Anwendung der Zeuner'schen Gleichung, wobei in Gleichung (c), wie oben, R_L die Constante des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes bedeutet, die nach Clausius für Luft = 29,272 zu setzen ist und p′ aus der Zustandsgleichung zu berechnen.

Gemessen wurden bei jedem Versuch die Grössen l′ l τ τ′ und der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, nach dem die Dichte zu corrigiren ist. In Bezug auf die Details der Methode und die Form der Apparate verweise ich auf die Arbeit von Kundt und War-

burg[1] über das Verhältniss der specifischen Wärmen des Quecksilberdampfs.

Die Dimensionen waren die folgenden: Die Weite des den Wasserdampf enthaltenden Rohrs schwankte zwischen 3 cm und 4,2 cm; das in demselben ruhende Rohr wurde mit möglichst grossem Durchmesser gewählt und lag an zwei Stellen auf Aluminiumdraht, der ein geringes Federn erlaubte, an dem weiteren Rohr auf. Dieses innere Rohr war in den meisten Apparaten an beiden Enden offen, bei einigen an einem Ende geschlossen; das erstere schien für die Leichtigkeit, mit welcher die Klangfiguren entstehen, vortheilhafter zu sein. Es empfahl sich, das äussere Rohr nicht unmittelbar hinter dem inneren Rohr abzuschmelzen, sondern einen Zwischenraum von etwa 2 cm zu lassen, da es vorkam, dass man durch ein Verschieben des inneren Rohres im äusseren eine Stelle auffinden konnte, bei welcher der Apparat am kräftigsten tönte und die Klangfiguren am leichtesten entstanden. Das Ende des Apparates, welches in das mit der Atmosphäre communicirende Rohr, das ich in der Folge kurz als Luftrohr bezeichnen werde, hineinragt, war zu einer Kugel aufgeblasen und dann platt gedrückt oder einfach durch einen Korkpfropfen verschlossen. Das Luftrohr war bei den meisten Versuchen an beiden Enden offen, bei einigen an einem Ende durch einen Pfropfen verschlossen. Die Weite desselben wurde bei jedem Versuche gleich oder grösser als die halbe

[1] Pogg. Ann. CLVII. S. 353.

Wellenlänge des benutzten Tones in der Luft gewählt, da nach den Kundt'schen Versuchen in Luft ein Einfluss der Röhrenweite auf die Schallgeschwindigkeit unter diesen Umständen nicht merklich ist.

Nach misslungenen Versuchen mit ausgewaschenem Quarzsand und mit Glaspulver wandte ich bei allen Versuchen als Pulver Kieselsäure an, die aus kieselsaurem Kali durch Salzsäure abgeschieden und dann getrocknet war. Ich unterliess es dieselbe zu glühen, da nachgewiesen ist, dass sofort nach Unterbrechung des Glühens beträchtlich Wasser von der Kieselsäure absorbirt wird. Diese Absorption dauert fort während des Erkaltens, und erwärmen wir später die Kieselsäure auf höhere Temperaturen, so wird ein Theil des so gebundenen Wassers wieder frei, ein Theil bleibt gebunden. Bei der Kieselsäure, die ich benutzte, brauchte ich nicht zu befürchten, dass sie bei den hohen Versuchstemperaturen die Dichte des Wasserdampfs im Apparat wesentlich verringern würde; eine geringe Vergrösserung der Dichte war nicht ausgeschlossen. Da die dampfförmige Wassermenge ja nur als Correktion in Betracht zu ziehen ist, nämlich bei der Berechnung des specifischen Volumens, so habe ich von dieser hyproskopischen Einwirkung der Kieselsäure absehen zu dürfen geglaubt. Dass dieselbe trotzdem vorhanden war, zeigte die folgende Erscheinung: Kühlte sich nach beendetem Versuch der Apparat rasch ab, so schlug sich der Wasserdampf zunächst in grossen Tropfen an der Glaswand nieder; blieb dann der Apparat bei Zimmertemperatur liegen, so waren nach

wenigen Stunden die Tropfen vollständig verschwunden und fast das gesammte Wasser in die Kieselsäure überdestillirt.

Die Einführung des Wassers in den Apparat geschah in der folgenden Weise: An ein etwa 0,6 cm weites Glasrohr mit dünner Wandung wurde ein Fläschchen angeblasen und hart über demselben das Rohr in eine Capillare von etwa 6 cm Länge ausgezogen; dann das Fläschchen mit der Capillare und einem etwa 1—2 cm langen Theile des Glasrohrs von ursprünglicher Weite gewogen; darauf das offene Ende des Glasrohrs durch einen gut schliessenden und mit destillirtem Wasser gespülten Kautschukschlauch mit einem Trichter verbunden, in den gut ausgekochtes destillirtes Wasser eingegossen wurde. Schien nach etwa halbstündigem Kochen in der von Bunsen in den gasometrischen Methoden angegebenen Weise die an den Gefässwänden haftende Luft ausgetrieben, so wurde der Schlauch luftdicht abgeklemmt und nach einigen Minuten das Fläschchen mit 3 cm der Capillare abgeschmolzen. Der restirende Theil des Glasrohrs wurde getrocknet und mit dem verschlossenen Fläschchen zusammen wiederum gewogen, somit also als Differenz das Gewicht der abgeschlossenen Wassermenge bestimmt. Nach einiger Uebung gelingt es bald mit grosser Sicherheit bis auf 2 cgr genau die gewünschte Wassermenge beim Füllen des Fläschchens abzusperren.

Hatte ich so eine passende Wassermenge abgeschlossen, so wurde die Kieselsäure in den Apparat

eingefüllt, dessen Volumen vorher durch eine Wägung mit Wasser angenähert ermittelt war, das Fläschchen hineingelegt und das weite Rohr des Apparates hinter dem inneren Rohr rund abgeschmolzen. Durch das seitliche Ansatzrohr des Apparates wurde eine Verbindung mit einer Luftpumpe hergestellt und der Apparat ausgepumpt, und zwar benutzte ich bei der Leerung der Apparate VI, VII und XIII eine Geissler'sche Quecksilberluftpumpe, bei den Apparaten IV und XV eine zweistiefflige Hahnluftpumpe, die es erlaubte mit Sicherheit einen Luftdruck von 2 mm Quecksilber zu erreichen, was sich für die vorliegenden Versuche als vollständig ausreichende Verdünnung erwies, um vor einem störenden Einfluss der beigemengten Luft auf das Resultat sicher zu sein. Der luftleere Apparat wurde am Ansatzrohr abgeschmolzen und das Fläschchen durch Schütteln zertrümmert.

Zur Bestimmung der Temperatur des Wasserdampfs diente ein Jolly'sches Luftthermometer, dessen kugelförmiges Gefäss durch eine 70 cm lange Glasröhre von 4 cm Durchmesser ersetzt war. Vor dem Zusammenschmelzen wurde das Volumen des Theils, der beim Versuch die entsprechend hohe Temperatur hatte, und das Volumen des Theils der Capillare bis zur Marke, auf die das Quecksilber eingestellt wurde, der Zimmertemperatur hatte, durch Auswägen mit Quecksilber gleich 514,8 cbcm und gleich 1,43 cbcm gefunden. Das Gefäss wurde möglichst sorgfältig fünfmal mit einer Geissler'schen Quecksilberpumpe ausgepumpt, dabei das Glas jedes-

mal nahe bis zum Weichwerden erhitzt, und nach dem Auspumpen, durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Luft eingelassen. Vor Benutzung des Thermometers bestimmte ich mit demselben in zwei Versuchen den Ausdehnungscoefficienten der Luft zwischen 0° und 100° zu 0,003657 und 0,003669.

Die Temperatur des Luftrohrs wurde durch zwei in dasselbe an beiden Enden eingeführte Quecksilberthermometer bestimmt, die erlaubten mit Sicherheit Zehntel Grade abzulesen. Zur Bestimmung des Wassergehalts der Luft diente ein Haarhygrometer, dessen Angaben mehrfach mit einem August'schen Psychrometer verglichen wurden.

Zur Anordnung der Versuche wäre noch zu bemerken, dass das Gefäss des Luftthermometers den zu erwärmenden Theil des Apparates, welcher den Wasserdampf enthielt, um einige Centimeter an beiden Seiten überragte. Als Luftbad diente der von Kundt und Warburg beschriebene Heizkasten, in dem ich noch seitwärts zwei Löcher anbrachte, um Thermometer einführen zu können. Das Gestell des Luftthermometers war gegen die Strahlung des Heizkastens durch einen grossen Blechschirm geschützt.

Die Berechnung der Versuche habe ich nach den oben angegebenen Formeln (a), (b) und (c) ausgeführt. Die Wellenlängen l und l' wurden bei Zimmertemperatur am Comparator mittelst Diopter gemessen. Die Wellen im Wasserdampf wurden 3 bis 4 mal, die Wellen im Luftrohr 1 bis 2 mal durchgemessen und zwar die an den Enden des

Rohres liegenden letzten halben Wellen von der Messung ausgeschlossen. Aus den n Einstellungen am Comparator $\delta_1\ \delta_2 \ldots \delta_n$ wurde für jede Messungsreihe der wahrscheinlichste Werth als

$$6\,\frac{(n-1)\,(\gamma_n-\gamma_1)+(n-3)\,(\delta_{n-1}-\delta_2)+\ldots}{n\,(n^2-1)}$$

berechnet. Die Correction der Wellenlänge, die anzubringen ist, weil sich das Glas bei der Abkühlung zusammenzieht und so die Wellenlänge kleiner erscheinen lässt, als sie beim Versuch selbst war, betrug bei 300° 0,26 %.

Die Temperatur des Luftthermometers wurde nach der von Jolly[1] angegebenen Formel

$$t = \frac{P - \frac{p_1}{1+\alpha t_1} + \frac{v}{V}\left(\frac{P}{1+\alpha t_2} - \frac{p_1}{1+\alpha t_1}\right)}{\frac{\alpha}{} \left[\frac{p_1}{1+\alpha t_1} - \frac{v}{V}\left(\frac{P}{1+\alpha t_2} - \frac{p_1}{1+\alpha t_1}\right)\right] - P_s}$$

berechnet, wo

P und p_1 die beiden Drucke bedeuten, unter denen die Luft des Thermometers bei den Temperaturen t und t_1 steht,

$\frac{v}{V}$ das Verhältniss des ausserhalb des Heizraumes befindlichen Theils des Luftvolumens zum ganzen Luftvolumen,

t_2 die Temperatur von v, wenn V die Temperatur t hat,

[1] Pogg. Ann. Jubelband S. 97. 1874.

α den Ausdehnungscoefficienten der Luft = 0,003665,

δ den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Thermometergefässes.

Vor Beginn jedes Versuches wurde Druck und Temperatur abgelesen und aus der grossen Zahl von den so erhaltenen Werthen von $\frac{p_1}{1 + \alpha t_1}$ das arithmetische Mittel genommen und mit diesem gerechnet. Während der ganzen Dauer der Untersuchung zeigte diese Constante des Thermometers keine merkliche Aenderung.

t_2 wurde durch zwei in die Nähe von v gehängte Thermometer bestimmt; es zeigte sich, dass der erwähnte Blechschirm so gute Dienste leistete, dass die dahinter aufgehängten Thermometer im Maximum eine um 1° höhere Temperatur anzeigten, als die Zimmertemperatur betrug.

$\frac{v}{U}$ war, wie oben erwähnt, durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt. Für δ wurde ein mittlerer Werth 0,000025 genommen.

Die in den Heizkasten eingeführten Quecksilberthermometer dienten lediglich dazu, die Regulation der Flammen unter dem Heizkasten zu erleichtern. Die letzteren wurden so lange geändert, bis der Stand des Luftthermometers merklich der gleiche blieb. In den letzten fünf Minuten vor dem Anreiben des Apparates schwankte die Einstellung höchstens um 1^{mm}, was einem halben Grad Celsius entsprechen würde. Das Luftthermometer wurde unmittelbar vor und nach der Erregung des Tones abgelesen

und von beiden Ablesungen, die meistens um einige Zehntel Millimeter differirten, das Mittel genommen.

Die zwei Thermometer, welche die Temperatur der Luftrohrs anzeigten, differirten im Maximum um einen halben Grad Celsius.

Eine dem benutzten Haarhygrometer beigefügte Tabelle erlaubt es, direkt die Anzahl Gramme n Wasser, die bei der Temperatur t in einem cbm Luft enthalten sind, abzulesen und es ergiebt sich dann das specifische Gewicht der Luft als

$$d = 1 - \frac{1 - 0{,}622}{1293} \cdot n\,(1 + \alpha\, t)$$

Die so gefundene Grösse von d ergiebt nur eine kleine Correction im Werthe von k'.

Für k nahm ich den von Röntgen [1] gefundenen Werth 1,4053, für d' die theoretische Dampfdichte 0,6221. Gay-Lussac bestimmte die Dampfdichte des überhitzten Wasserdampfs zu 0,6235; Regnault zu 0,6219; die geringe Abweichung vom theoretischen Werth lässt es unbedenklich erscheinen, mit dem letzteren zu rechnen.

Zu der nun folgenden Tabelle, welche die Versuchsresultate wiedergiebt, ist folgendes zu bemerken. Um einen Ueberblick über den Grad der Ueberhitzung des Wasserdampfs bei den Versuchen zu geben, habe ich in der 7ten Colonne die Spannung in Bruchtheilen der Maximalspannung bei der betref-

[1] Pogg. Ann. CXLVIII. S. 580. 1873.

fenden Temperatur angegeben. Grössere Ueberhitzungen als die angegebenen anzuwenden, ist bei der angewandten Methode nicht möglich; denn würde man die Dichte sehr klein wählen, so würden keine Klangfiguren mehr entstehen, und wenn man andererseits zu höheren Temperaturen übergeht, so hält das Glas den Druck nicht aus und wird überdies schon in der Nähe von 300° so stark vom Wasserdampf angegriffen, dass es fast vollständig undurchsichtig wird. Die Colonne 6 giebt den wirklichen Druck bei jedem Versuche in Atmosphären an, wie er sich aus der Zeuner'schen Zustandsgleichung berechnet. In Colonne 8 ist die Schallgeschwindigkeit u_t bei der betreffenden Temperatur angegeben, die durch den Versuch direkt bestimmt wird. Zur Berechnung wurde die Schallgeschwindigkeit in trockener Luft bei 0° zu $332^m,8$ per Sekunde angenommen. Es ist dies die experimentell von Moll und van Beck gefundene Zahl; Röntgen berechnet aus $k' = 1,4053$ direkt die Schallgeschwindigkeit in trockener Luft zu 331,8; der erstere Werth scheint mir aber den Vorzug zu verdienen, da der berechnete Werth von der Genauigkeit, mit welcher die Grössen g, p und d bestimmt sind, abhängig ist. Eine Reduction der Schallgeschwindigkeit im Wasserdampf auf 0° durch Division mit $\sqrt{1+\alpha t}$ ist offenbar nicht erlaubt, da das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz nicht mit Sicherheit anwendbar ist, und es folglich nicht erlaubt sein würde, für α den Ausdehnungscoefficienten der vollkommenen Gase zu nehmen. In den letzten 3 Colonnen sind die

nach Gleichung (a) (b) u. (c) berechneten Werthe von k′ angegeben.

Nr. des Versuchs	Nr. des Apparats	specif. Vol.	Cels. Temp. Luft	Cels. Temp. Gas	Druck Atm.	Ueberhitzung	ut $\frac{m}{sec}$	k′ Gl. (a)	k′ Gl. (b)	k′ Gl. (c)
90	VI	0,614	18,5	144,1	2,94	0,7	491,1	1,252	1,324	1,359
91	»	»	18,0	145,6	2,96	0,7	497,2	1,279	1,352	1,387
86	»	»	20,5	151,4	3,00	0,6	497,6	1,263	1,333	1,368
122	XVIII	0,982	17,4	161,5	1,96	0,2	505,6	1,275	1,295	1,352
85	VII	0,590	22,8	163,98	3,22	0,4	515,5	1,319	1,391	1,425
84	VI	0,614	21,8	164,4	3,11	0,4	512,9	1,305	1,373	1,407
82	VII	0,590	21,9	165,0	3,23	0,4	515,7	1,318	1,393	1,424
109	XVI	1,881	25,5	165,3	1,04	0,2	513,3	1,307	1,328	1,355
83	VI	0,614	22,7	166,4	3,27	0,4	508,5	1,277	1,344	1,370
121	XVIII	0,982	16,3	168,2	1,99	0,2	510,1	1,278	1,297	1,353
98	XV	0,904	24,0	175,8	2,19	0,2	507,6	1,267	1,310	1,343
104	»	»	31,1	176,6	2,19	0,2	517,4	1,295	1,339	1,378
105	»	»	28,0	177,3	2,19	0,2	515,8	1,284	1,327	1,361
102	»	»	28,5	177,5	2,19	0,2	517,3	1,292	1,335	1,368
70	VII	0,590	25,4	179,5	3,35	0,3	519,8	1,295	1,361	1,393
120	XVIII	0,982	18,6	181,4	2,05	0,1	521,8	1,297	1,315	1,369
99	XV	0,904	26,1	183,8	2,23	0,1	521,5	1,293	1,337	1,369
100	»	»	27,2	190,0	2,25	0,1	524,2	1,291	1,332	1,367
67	VI	0,614	23,9	201,4	3,39	0,5	534,2	1,292	1,363	1,382
66	VII	0,590	24,2	206,1	3,56	0,5	529,9	1,271	1,328	1,359
63	»	»	23,8	208,9	3,59	0,2	542,7	1,296	1,354	1,385
112	XVI	1,881	21,7	215,6	1,17	0,1	539,8	1,294	1,310	1,330
49	IV	1,041	21,3	221,9	2,12	0,07	542,2	1,287	1,318	1,345
42	»	»	18,6	222,7	2,13	0,07	542,8	1,287	1,318	1,345
46	»	»	18,7	223,4	2,13	0,07	541,5	1,278	1,308	1,328
43	»	»	20,6	223,9	2,13	0,07	543,1	1,285	1,316	1,342
50	»	»	21,7	224,6	2,14	0,07	543,2	1,283	1,314	1,339
45	»	»	19,7	224,6	2,14	0,07	543,8	1,281	1,311	1,336
48	»	»	20,2	225,5	2,14	0,07	542,9	1,281	1,312	1,330
56	VI	0,614	20,4	254,8	3,81	—	555,5	1,268	1,315	1,331
74	VII	0,590	28,3	301,1	4,33	—	590,5	1,320	1,360	1,384
Die Mittelwerthe sind								1,287	1,333	1,364

mit den Abweichungen von den extremen Werthen

	+ 0,033	+ 0,060	+ 0,061
	— 0,035	— 0,038	— 0,034
Summe . . .	0,068	0,098	0,095

Eine Aenderung von k′ mit der Temperatur ist aus vorstehender Tabelle nicht zu erkennen. Es zeigt sich, dass die nach Gleichung (b) und (c) berechneten Werthe erheblich grösser sind als die nach Gleichung (a) berechneten. Dass die Gleichung (c) um durchschnittlich 2 % grössere Werthe ergiebt als die Gleichung (b), führe ich auf den oben erwähnten Umstand zurück, dass nämlich die ursprüngliche Zeuner'sche Zustandsgleichung nie mit dem M. G. L. Gesetz identische Resultate ergeben kann, da, selbst wenn die Form durch Wegfallen des zweiten Gliedes auf der rechten Seite dieselbe wird, doch die Constante B von der Constanten des M. G. L. Gesetzes verschieden ist. Da die Versuche bei ziemlich erheblichen Ueberhitzungen angestellt sind, bei denen der Dampf vermuthlich nicht allzusehr vom M. G. L. Gesetze abweicht, so wird der wahre Werth von k zwischen dem nach Gleichung (a) und dem nach Gleichung (b) berechneten liegen. Für das Letztere, d. h. dafür, dass auch die von der Clausius'schen Gleichung angegebenen Correctionen noch zu gross sind, spricht der Umstand, dass sich aus dem Werth 1,287 nach dem M. G. L. Gesetze für C_p der Werth 0,497 ergiebt, der dem Regnault'schen Werth 0,4805 sehr nahe kommt.

Da ein procentisch geringer Fehler in k′ bei einer Berechnung der einzelnen specifischen Wärmen in diesen einen sehr erheblichen Fehler hervorbringt, so ist von einer solchen Rechnung in den Fällen (b) und (c) kein Vortheil zu erwarten, da die Werthe von k′ nach den einzelnen Versuchen so erhebliche

Schwankungen zeigen. Ebenso ist es natürlich unmöglich, aus dem Mittelwerth die specifischen Wärmen zu berechnen, da das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz in diesen Fällen nicht anwendbar ist, und es unsinnig wäre, mit einem mittleren Druck und einer mittleren Temperatur zu rechnen.

Nimmt man für C_p den Regnault'schen Mittelwerth 0,4805, so würde folgen C_v = 0,3733, 0,3605, 0,3523, je nach den drei Mittelwerthen. Der zweite Werth ist natürlich der auch von Zeuner angegebene, da auch er den Regnault'schen Werth von C_p benützt. Auf alle Fälle, selbst wenn der wahre Werth von k' zwischen zweien der drei Mittelwerthe liegt, scheint mir die Anfangs gestellte Frage mit Sicherheit dahin erledigt zu sein, dass der Rankine-Kirchhoff'sche Werth 1,57 in überhitztem Dampf auch nicht angenähert erreicht wird.

Versuche mit gesättigtem Dampf.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass in neuester Zeit Versuche mit gesättigtem Wasserdampf von Herrn Neyreneuf veröffentlicht worden sind. Es ist von vornherein zu bemerken, dass in gesättigtem Dampf, d. h. in Dampf, der mit seiner Flüssigkeit in Berührung ist, eine Schallbewegung offenbar nur dann stattfinden kann, wenn zur Condensation Zeit erforderlich ist und zwar eine grössere Zeit als die Periode der Schallschwingung. Denn wäre das nicht der Fall, so würde an den Stellen,

wo eine Compression auftritt, der Dampf dort nicht überhitzt werden, sondern sich aus der umgebenden Flüssigkeit sofort sättigen, und umgekehrt an Stellen, wo Dilatation eintritt, der Dampf sich sofort condensiren; es würden überhaupt keine Druckdifferenzen auftreten können. In den Neyreneuf'schen Versuchen war der Dampf der Sättigung jedenfalls sehr nahe; der Verfasser hält ihn aber selbst für leicht überhitzt, so dass der erwähnte Fall nicht vorliegt. Herr Neyreneuf benutzt eine von Weber und Savart angegebene Methode, die darauf beruht, dass der Ton einer Zungenpfeife derselbe bleibt, wenn dieselbe mit verschiedenen Gasen angeblasen wird. Wird die Länge des Pfeifenrohrs jedesmal in mehreren Intervallen so regulirt, dass ein Maximum, respective Minimum des Tönens eintritt, so sind dadurch sofort die Wellenlängen des Tones der Pfeife in den betreffenden Gasen, mit denen die Pfeife angeblasen wurde, gegeben. Herr Neyreneuf umgiebt seine Pfeife mit den Dämpfen von siedendem Wasser und bläst erst, wenn die Temperatur in derselben constant geworden ist, die Pfeife mit Wasserdampf an. Auf diese Weise findet er aus einer grossen Zahl von Versuchen, unter denen er jedoch zur Berechnung einzelne auswählt, die ihm das meiste Vertrauen einflössen, für k' die Zahl 1,310 und zwar rechnet er folgendermassen. Er wendet die Gleichung an

$$\frac{l'}{l} = \sqrt{\frac{k'}{k}\,\frac{1+\alpha' t'}{1+\alpha t}\,\frac{d'}{d}}$$

setzt hierin für d' die wirkliche Dampfdichte bei 100° und für α' den wirklichen Ausdehnungscoefficienten des Wasserdampfs bei 100° und einer Atmosphäre Druck. Das ist offenbar unrichtig; denn entweder wendet man als Näherung das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz an, dann bedeutet d' die Normaldichte bei 0° und 760 mm Druck und α den Ausdehnungscoefficienten der vollkommenen Gase; oder man führt an Stelle des erwähnten Gesetzes eine Correction ein; dann entbehrt die von Herrn Neyreneuf angewandte doppelte Correction, nämlich in d' und α', der Begründung. Berechnet man die Versuche nach den Gleichungen (a, (b, (c) mit Hülfe der vom Autor gegebenen Daten und nimmt für das specifische Volumen des gesättigten Wasserdampfs bei 100° den Werth 1,6506, wie ihn Zeuner angiebt, so erhält man für k' der Reihe nach die Werthe

1,341 1,377 1,420

und für C_v entsprechend

0,358 0,349 0,338

Zeuner rechnet für diesen Fall in seiner erwähnten Abhandlung aus: $k' = 1{,}3713$ und $C_v = 0{,}3504$. Die nach Gleichung (b) berechneten Werthe, die sich nach den Neyreneuf'schen Versuchen ergeben, sind also in recht guter Uebereinstimmung mit den von Zeuner theoretisch hergeleiteten. Selbst der grösste Werth 1,420, der sich nach Gleichung (c) berechnet, liegt noch näher dem Clausius'schen 1,30 als dem Rankine-Kirchhoff'schen 1,57, so dass auch

für Dampf nahe der Sättigung der letztere auch nicht näherungsweise erreicht wird. Nimmt man die von mir erhaltenen Werthe von k′ hinzu, so ergiebt sich, genau wie es auch Zeuner herleitet, eine erhebliche Zunahme von k′, wenn sich der Dampf der Sättigung nähert.

Ich habe selbst eine grosse Zahl von Versuchen nach der Kundt'schen Methode in gesättigtem Dampf von 100° angestellt und dabei folgende Formen der Apparate verwandt. Zunächst habe ich an das seitliche enge Rohr von Apparaten der alten Form ein Gefäss angeblasen, das nach dem Auspumpen des Apparats mit Hülfe eines mit zwei Hähnen versehenen Glasrohrs, das später ebenso wie die Verbindung zur Luftpumpe abgeschmolzen wurde, mit luftfreiem Wasser gefüllt werden konnte. Als die Versuche mit diesen Apparaten in einem Wasserbad von 100° nicht gelangen, obwohl die Apparate kräftig tönten und beim Hin- und Herdrehen das Pulver so gut fiel, dass ein Haften desselben durch etwa daran condensirtes Wasser nicht anzunehmen war, stellte ich die Apparate in der Weise her, dass in das weite Rohr das zur Erzeugung des Tones dienende Rohr mittelst eines mit Collodium gedichteten Kautschukpfropfens eingeführt wurde; letzteres war im Inneren des weiten Rohrs zu einer nahezu den ganzen Querschnitt ausfüllenden Kugel aufgeblasen oder endete in eine runde Platte. Das Rohr wurde auf seinen ersten und dritten Ton angerieben in verschiedenen Versuchen; aber es entstanden ebensowenig Klangfiguren als in Apparaten der alten

Form. Ebenso ist es mir auch nicht gelungen, in gesättigtem Aetherdampf Figuren zu erhalten, während sie in demselben bei ganz geringer Ueberhitzung recht gut entstanden. Bei allen diesen Versuchen war eine dämpfende Wirkung der Flüssigkeit, die mit der Dampfmasse, welche zum Tönen gebracht werden sollte, in Berührung war, wohl nicht ausgeschlossen, die möglicherweise die Bildung stehender Schwingungen hätte hindern können; doch scheint mir dieses nicht der Grund des Misslingens der Versuche zu sein. Das wahrscheinlichste ist wohl, dass Zufälligkeiten in der Form der Apparate die Schuld an dem Misslingen tragen. Jedenfalls möchte ich es nicht als sicher betrachten, dass nicht solche Versuche doch zu einem Erfolg führen könnten.

Fassen wir die Resultate zusammen, so ergiebt sich folgendes:

1) In überhitztem Wasserdampf, dessen Druck 0,07—0,7 der Maximalspannung bei der betreffenden Temperatur beträgt, ist in dem Temperaturintervall 140°—300° Cels. das Verhältniss der specifischen Wärmen merklich constant und ergiebt sich im Falle

a) bei Anwendung des M. G. L. Gesetzes als 1,287,

b) bei Anwendung der Clausius'schen Gleichung als 1,333. Eine sichere Entscheidung zwischen beiden Werthen zu treffen, ist vor der Hand nicht möglich, da für die angegebenen Fälle Beobachtungen über das Verhalten des Wasserdampfs fehlen.

2) Das Verhältniss der specifischen Wärmen nimmt erheblich zu, wenn sich der Dampf der

Sättigung nähert, und ist für Dampf nahe der Sättigung bei 100° in den beiden in (1) als (a) und (b) bezeichneten Fällen respective = 1,341 und = 1,377.

3) Die specifische Wärme bei constantem Volumen ist im Falle a) = 0,3733

b) = 0,3605

für gesättigten Dampf von 100° resp. = 0,358 und = 0,349, wenn man C_p nach Regnault = 0,4805 annimmt.

Curriculum vitae.

Am 16. März 1864 als Sohn des Arztes Dr. Eduard Cohen zu Hamburg geboren, besuchte ich vom Herbst 1870 bis Michaelis 1876 die Privatschule des Dr. Franz Bülau zu Hamburg, trat dann in die Untertertia der Gelehrtenschule des Johanneums zu Hamburg ein und bestand dort Michaelis 1882 die Abiturientenprüfung. Die ersten zwei Semester studirte ich in Freiburg, die letzten 7 in Strassburg Physik und Mathematik.

RUDOLF COHEN.